SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

le 1869

pour obtenir le diplôme de

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

MONNIER (PAUL)
Né à Alençon (Orne)





PARIS
CUSSET ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1869

1

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Chatin, Professeur titulaire.
Chevallier, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy	Chimie inorganique.
	Berthelot	Chimie organique.
	Lecanu	Pharmacie.
	Chevallier	Pharmacie.
	Chatin	Botanique.
	A. Milne Edwards	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	Buignet	Physique.
	Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE.

PRÉPARATIONS

SAVONS.

I. Savon médicinal.

II. Teinture de savon.

III. Savon animal.

IV. Baume Opodeldoch.

V. Pommade de Gondret.

MANGANÈSE—FER.

I. Sulfate de manganèse.

II. Sulfate de fer cristallisé.

III. Carbonate de manganèse.

IV. Safran de Mars apéritif.

V. Permanganate de potasse.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

DES SAVONS.

Il est difficile de déterminer l'époque précise de la découverte du savon. Le mot *savon*, en grec σαπον, se rencontre pour la première fois dans un auteur hébreu, Jérémie. Pline en parle également et rapporte aux Gaulois l'honneur de sa découverte. Ils le préparaient avec des cendres et du suif. Ce qu'il y a de certain, c'est que les Romains connaissaient l'art de le fabriquer, puisqu'on a découvert dans les ruines de Pompéi un atelier complet de savonnerie avec ses différents ustensiles et des baquets remplis de savon en bon état. D'autres auteurs font venir le mot *savon* de Savone, ville de l'État de Gênes, où la femme d'un patron de barque, ayant jeté une lessive de soude dans un pot qui contenait de l'huile, aurait, par hasard, fait la découverte de cette combinaison.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxydes métalliques, et proviennent de l'action de ces oxydes et en particulier des oxydes alcalins ou leurs sulfures (Pelouze) sur les graisses et les huiles. Les savons sont donc, d'après la composition des corps gras, des sels mixtes formés d'oléate et de stéarate ou de margarate de l'oxyde qui leur sert de base. Les graisses et les suifs ont pour composition commune une substance blanche cristalline fusible à + 62°, c'est la stéarine; une substance analogue fusible à + 47°, c'est la margarine, et une substance

liquide, l'oléine. Ces principes définis jouissent d'une propriété distincte caractéristique. Sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts : un acide gras et de la glycérine. A chaque principe neutre, correspond un acide gras particulier. Certains acides gras mis en liberté constituent la bougie; unis aux alcalis, ils forment le savon; la glycérine présente l'aspect d'une matière liquide sucrée, semblable à un sirop.

La constitution des corps gras semble pouvoir être expliquée de deux manières : ou la stéarine, l'oléine, sont formées d'oxygène de carbone et d'hydrogène, dans des proportions telles qu'une portion de leurs éléments représente un acide gras, fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine; ou la stéarine, l'oléine, sont des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil, et de glycérine anhydre, constitution analogue à celle des éthers. M. Pelouze a produit avec la glycérine les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique semblables aux acides viniques. Enfin, M. Berthelot a montré que la glycérine remplissait réellement les fonctions d'un alcool, et pouvait être considérée comme un alcool triatomique.

Les savons, dont on fait le plus grand usage dans le commerce, ont pour bases la soude et la potasse, et pour acides, les acides stéarique, margarique, oléique et palmitique. La consistance des savons est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse, avec laquelle ils ont été préparés, est plus élevé. La soude forme des savons beaucoup plus durs que la potasse, à tel point que cette différence peut servir à caractériser les deux alcalis. Les savons de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles, tous les autres sont insolubles. Les savons à base alcaline sont solubles dans l'alcool et l'éther; les savons métalliques proprement dits, sauf ceux de cuivre, de fer et de manganèse, sont insolubles dans ces liquides, mais tous les savons métalliques sont solubles dans l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

Les acides décomposent les savons en s'unissant à leur base et éliminent les acides gras qui viennent nager à la surface des dissolutions aqueuses, dans lesquelles ils sont insolubles.

Les savons solubles se préparent, soit en unissant directement les acides gras à la potasse et à la soude, soit en traitant les huiles, les

graisses et les suifs par des dissolutions alcalines bouillantes. Cette opération, qui est fort longue, constitue la *saponification.* On reconnaît que la saponification est terminée, quand une petite quantité de matières, essayée avec de l'eau pure, s'y dissout entièrement, sans laisser apparaître aucune trace de matière grasse. Les acides chlorhydrique ou sulfurique en séparent un acide gras entièrement soluble dans l'alcool.

La saponification se produit aussi soit en chauffant les corps gras entre 150° et 200° avec 8 ou 12 p. 100 de leur poids de chlorure de zinc anhydre (Krafft et Tessié de Mothay), soit en les chauffant à 260° au contact des carbonates alcalins, ou des carbonats et anhydres de plomb, de magnésie (Schœrer-Kestner).

Par la saponification dite *globulaire*, que l'on doit à M. Mège-Mouriès, on agite les matières grasses et l'alcali pendant quelque temps, pour amener celles-ci à l'état de globules, qui offrent alors une surface considérable à l'action de l'alcali, et rendent la saponification plus complète, plus rapide, et susceptible de s'effectuer à la température de 60°, au lieu de 100°, température ordinairement nécessaire.

Les savons insolubles sont ordinairement obtenus par double décomposition, mais ceux à base de protoxyde de plomb, de chaux, de baryte, de strontiane, peuvent aussi être préparés de la même manière que les savons alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir ces oxydes avec l'eau et les corps gras neutres. C'est ainsi qu'on prépare en pharmacie l'emplâtre simple, en portant à l'ébullition un mélange d'huile, de litharge et d'eau. Il se forme ainsi un savon insoluble, et l'eau retient la glycérine.

Si l'on introduit dans une marmite de Papin un savon calcaire avec son poids d'eau et 40 p. 100 d'huile d'olive, et qu'on chauffe entre 155° et 165° pendant trois heures, l'huile d'olive se dédouble en glycérine qui se dissout, et en acide gras, qui s'unit au savon calcaire déjà formé, pour produire un savon calcaire acide. Le savon ordinaire donne le même résultat, et l'on peut enconclure que les savons, commes les alcalis, possèdent la propriété de saponifier les corps gras neutres, c'est-à dire de provoquer leur dédoublement en glycérine et en acide gras.

M. Chevreul, par ses observation relatives à l'action de l'eau sur les

corps gras, est arrivé à interpréter simplement ce phénomène. L'eau portée à une température de 150° à 160° peut décomposer un savon neutre en un savon acide et en un savon très-basique, et alors celui-ci peut agir à son tour sur une nouvelle quantité de matière grasse, de la même manière que le ferait un alcali à l'état de liberté.

La saponification des corps gras neutres (huiles fixes, graisses, suifs) peut être réalisée, comme il vient d'être exposé, par l'action des alcalis sur ces différents corps, mais ces mêmes corps, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté, que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique.*

On sait qu'un corps gras neutre, traité par la potasse, se dédouble toujours en glycérine et en acide gras; l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras, mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires, qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Lorsqu'on fait agir lentement, et à une température basse, l'acide sulfurique concentré sur l'oléine, la margarine et la stéarine, ces corps gras neutres se combinent d'abord intégralement avec l'acide, pour former des acides sulfogras, et ce n'est qu'à la longue que les corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus les acides gras et la glycérine jouissent eux mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles; aussi, lorsque les premiers acides sulfogras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides sulfoglycérique, sulfomargarique, sulfostéarique et sulfooléique. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique, de la glycérine, et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que dans la saponification sulfurique faite à froid, la glycérine et les acides gras, qui se produisent, résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles, qui se sont formés d'abord.

Lorsqu'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur les corps gras, leur dédoublement en acide gras et en glycérine est in-

stantané, il se dégage de l'acide sulfureux, provenant de l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine.

L'acide sulfurique étendu peut également opérer la transformation des corps gras neutres, en acides gras et en glycérine, mais, dans ce cas l'action est lente et doit être aidée par la chaleur.

Les acides gras, qui prennent naissance dans la saponification sulfurique, sont quelquefois identiques avec ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfogras formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique, sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau, leur saveur est amère, l'eau ne les décompose que lentement à la température ordinaire, mais très-rapidement à la températnre de l'ébullition.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide, un mélange d'acide sulfooléique et d'acide sulfomargarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfomargarique se décompose presque complétement, avant que la décomposition de l'acide sulfooléique ait commencé.

Les acides sulfogras sont solubles dans l'eau pure, et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, propriété qui a été utilisée pour la purification des acides sulfogras. Ils sont également insolubles dans l'eau contenant des acides en excès.

Il existe une dernière manière d'opérer la saponification, méthode qui, concurremment avec la saponification au moyen de l'acide sulfurique, est employée dans la fabrication des bougies; c'est l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau. C'est en 1841 et 1842 que M. Dubrunfaut eut l'idée de distiller les corps gras neutres, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau libre, injectée directement au fond d'un appareil, contenant des matières grasses, préalablement portées à une température de 325° à 330°, il s'opère dans leur constitution une modification, qui permet à ces corps gras d'être distillés avec la même facilité que s'ils avaient été préalablement saponifiés.

Cette observation s'accorde du reste avec les expériences faites antérieurement par plusieurs chimistes, et notamment par MM. Bussy et Lecanu, qui avaient examiné les acides gras produits par l'action de la chaleur sur les corps neutres.

On distingue dans le commerce deux sortes de savons : les savons mous et les savons durs; les premiers sont toujours à base de potasse, et se font avec des huiles de chènevis, de lin et de colza : les savons durs sont à base de soude, on les fabrique avec de l'huile d'olives, du suif, des graisses, c'est-à-dire avec des corps gras qui contiennent une grande quantité de matière solide. Les savons peuvent être coagulés par un grand nombre de sels alcalins, les carbonates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque. Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des savons. Lorsqu'on juge à certains caractères physiques, que la matière grasse est complètement saponifiée, pour la débarrasser de l'excès d'alcali, avec lequel elle est toujours empâtée, on jette dans la cuve du sel marin, qui détermine la séparation du savon et de l'eau alcaline.

Les principaux savons employés dans le commerce sont :

Le savon de Marseille dit aussi savon d'Espagne, de Castille ou d'Alicante; on le prépare à chaud avec l'huile d'olives et des lessives de soude étendues.

Le savon bleu ou marbré, c'est un savon contenant en suspension dans la masse, une certaine quantité d'un savon alumino-ferrugineux.

Le savon de Venise; savon vert ou noir que l'on prépare avec la potasse caustique liquide et les huiles de colza, navette ou chènevis.

Le savon de résine préparé avec la soude et la résine commune.

Le savon de cire dit encaustique.

Le savon de Vindsor; savons de toilette obtenus en faisant dissoudre du savon animal dans l'esprit de vin à chaud, par le refroidissement il se dépose une masse jaune transparente.

Les savons de cuivre et de fer. Ils se préparent en décomposant une solution de savon par une autre de sulfate de cuivre ou de sulfate de fer, le premier est vert, le second est marron, ils sont solubles dans l'essence de térébenthine et les huiles grasses; ils servent à imiter le bronzage sur les objets moulés en plâtre seulement.

On explique la propriété qui fait employer le savon dans le blan-

chissage des étoffes, par la viscosité qu'il communique à l'eau, et aussi par l'excès d'alcali qu'il contient. Il rend miscibles à l'eau les corps gras et autres impuretés qui adhèrent au tissu, en d'autres termes, il s'interpose entre les impuretés et le tissu, détruit leur adhérence en lubrifiant les surfaces, et met ces matières dans un état de division tel qu'elles demeurent en suspension dans l'eau aussi facilement que l'huile dans une émulsion.

Analyse des savons.

Dans ces analyses, on doit se proposer de déterminer les proportions d'eau, d'alcali et d'acides gras que contiennent les savons.

Pour déterminer la proportion d'eau, on dessèche le savon à une température de 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

Si on veut rechercher la proportion d'alcali contenue dans un savon, on brûle la matière grasse qu'il contient dans une cueiller de fer ou dans une capsule de platine, on transforme ainsi en carbonate de soude ou de potasse toute la soude et la potasse, et l'on détermine la quantité réelle d'alcali par un essai alcalimétrique.

Pour reconnaître la quantité d'acide gras d'un savon, on le décompose par un acide soluble, les acides gras viennent nager à la surface du liquide : il est facile alors de les recueillir et de déterminer leur poids. Lorsqu'ils ne se rassemblent pas facilement, on les mélange avec un poids connu de cire qui détermine la solidification des acides gras, on obtient une sorte de gâteau qui se solidifie à la surface de la dissolution, et que l'on pèse après l'avoir desséché dans du papier buvard.

MANGANÈSE

La découverte du Manganèse est due à Scheele, qui démontra que la substance que l'on nommait magnésie noire, contenait une terre nouvelle, mais ce n'est que plus tard que Gahn retira de cette terre le métal.

C'est un métal solide, dur, cassant, fixe et très-réfractaire, d'une couleur grisâtre, jouissant d'un faible éclat métallique et se laissant attaquer par la lime; sa densité est d'environ 8°. Il a une très-grande affinité pour l'oxygène, il s'oxyde à l'air en se recouvrant d'une rouille brune, qui finit par se transformer en une poudre noire; il décompose l'eau à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène, qui devient beaucoup plus abondant à la température de 100°. Si on le touche avec les doigts humides, il exhale une odeur désagréable, il doit être conservé dans l'huile de naphte, il n'est doué d'aucune propriété magnétique. On l'obtient en réduisant un oxyde de manganèse dans un creuset brasqué.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses :

Protoxyde de manganèse. . .	MnO
Oxyde rouge.	$Mn^3O^4 = (MnO^{1\frac{1}{3}})^3$
Sesquioxyde..	$Mn^2O^3 = (MnO^{1\frac{1}{2}})^2$
Bioxyde ou peroxyde.	MnO^2
Acide manganique.	MnO^3
Acide permanganique.. . . .	$Mn^2O^7 = (MnO^{3\frac{1}{2}})^2$

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Les sels solubles de protoxyde de manganèse sont légèrement colorés en rose. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants.

Potasse et soude. — Précipité blanc insoluble dans un excès de

réactif, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; exposé à l'air, il devient brun, puis noir ; le chlore opère ce changement avec rapidité.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre reste combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc inaltérable à l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun insoluble dans les acides.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse, couleur chair, brunissant à l'air et insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Calcinés légèrement avec du nitre et de la potasse, ils donnent du manganate de potasse, qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore au contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques.

La plus légère trace de manganèse peut facilement être constatée par le procédé suivant : On fait chauffer la dissolution qui peut contenir ce métal avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu, la liqueur prend immédiatement une teinte rouge, due à la formation de l'acide permanganique (M. Crum).

Chauffés au chalumeau avec du borax, les sels de protoxyde de manganèse donnent un verre, qui se colore en violet dans la flamme extérieure, et se décolore dans la flamme intérieure.

Les sels de sesquioxyde de manganèse sont peu connus, et sans usages, et c'est avec la plus grande facilité qu'ils se transforment en sels de protoxyde en dégageant de l'oxygène.

Les alcalis et les carbonates ou bi-carbonates alcalins forment des précipités bruns.

L'acide sulfhydrique donne un précipité laiteux, qui est un dépôt de soufre, et le sel est ramené au minimum.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité couleur de chair.

Pour doser le manganèse, on le précipite à l'état de carbonate de manganèse par un carbonate alcalin ; on doit chauffer la liqueur après l'addition du carbonate, afin de précipiter complètement le manganèse. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, qui s'opposent à la précipitation du carbonate de manganèse, on la chauffe avec un excès de carbonate alcalin, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque. Ce carbonate de manganèse, étant insoluble dans l'eau, peut être lavé à l'eau bouillante, on le sèche et on le calcine à une forte chaleur rouge dans un creuset de platine, afin de le transformer en oxyde rouge $Mn^3 O^4$, qui est indécomposable par la chaleur.

Essai des oxydes de Manganèse.

Dans les essais de manganèse du commerce, on se propose de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique. Les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore, qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en plus de la quantité du protoxyde. Ainsi le protoxyde de manganèse ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau :

$$MnO + HCl = HO + MnCl$$

L'oxyde rouge dégage $\frac{1}{3}$ d'équivalent de chlore.

$$MnO^{1\frac{1}{3}} + (HCl)^{1\frac{1}{3}} = (HO)^{1\frac{1}{3}} + MnCl + Cl\,\frac{1}{3}$$

Et ainsi pour le sesquioxyde et le peroxyde.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur, pris sous le poids de 3gr, 98, donne exactement un litre de

chlore, à 0° et sous la pression de 0,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Pour faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3gr,98 et on les introduit dans un petit ballon, qui communique par un long tube avec un ballon à long col, contenant une dissolution étendue de potasse. On verse sur le manganèse 30gr environ d'acide chlorhydrique, exempt d'acide sulfureux, on chauffe légèrement pour faciliter la réaction, et il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la liqueur alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous, et que le chlore cesse de se dégager, on arrête l'opération, la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre, on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré, c'est-à-dire par un essai chlorométrique. Si l'on trouve que cette dissolution contient 35 centilitres de chlore, c'est que le manganèse était formé de 35 p. 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 68 p. 100 de corps étrangers, on dit alors qu'il marque 35°.

FER.

Corps simple métallique, dont la découverte remonte aux temps les plus reculés. L'histoire rapporte que Tubalcaïn, fils de Lameck, forgeron, et qui pourrait bien être le Vulcain de la Mythologie, travaillait habilement le fer et l'airain. Les alchimistes le nommaient Mars, à cause du rapport mystérieux qu'ils supposaient entre ce métal et la planète de ce dieu. L'introduction du fer dans la Thérapeutique est très-ancienne. Il y a environ 3200 ans, le berger Melampus traita Yphiclès, fils de Philacus, par de la rouille de fer, qu'il lui fit prendre dans du vin, et le guérit de son impotence.

C'est un des métaux les plus importants, il est très-abondamment répandu dans la nature, où il se trouve quelquefois à l'état natif,

mais le plus souvent à l'état d'oxyde, de sulfure et de carbonate. Pour obtenir du fer pur, on peut réduire un de ses oxydes par l'hydrogène sec, sous l'influence de la chaleur. Le fer, ainsi obtenu, se présente sous la forme d'une poudre noire, et possède la propriété de s'enflammer à l'air, propriété qui se trouve encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules, un corps poreux qui les divise. Ainsi le fer obtenu en réduisant par l'hydrogène, un mélange d'oxyde de fer et d'alumine, s'enflamme à l'air, et peut supporter une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

Chauffé au rouge, le fer décompose la vapeur, et donne des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique.

$$3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H$$

Si on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal se dissout, sans dégager d'hydrogène, ce gaz se combine à l'azote de l'acide azotique, et forme de l'azotate d'ammoniaque, tandis que le bioxyde d'azote, produit par la désoxydation partielle de l'acide azotique, se combine avec le sel de protoxyde de fer, et colore la liqueur en brun.

Si l'acide est concentré, il y a oxydation énergique du fer, dégagement abondant de vapeurs rutilantes, et il se produit de l'azotate de sesquioxyde de fer.

Mis en contact avec l'acide azotique fumant et contenant de l'acide azoteux en dissolution, le fer n'est plus attaqué, même quand on enlève cet acide fumant, et qu'on le remplace par l'acide ordinaire, on dit alors qu'il est devenu passif, mais ce fer passif se dissout quand on élève la température ou qu'on touche le métal avec une tige de cuivre qu'on retire immédiatement. On admet alors deux états particuliers dans le fer : l'un actif, dans lequel le métal est attaquable par les acides ; l'autre passif, dans lequel il est devenu inattaquable par ces mêmes corps (Schoenbein).

L'acide sulfurique agit de deux manières différentes sur le fer : concentré et à une température élevée il produit du sulfate de fer et de l'acide sulfureux :

$$2(SO^3,HO) + Fe = 2HO + FeO,SO^3 + SO^2$$

étendu d'eau, il détermine la décomposition de l'eau et produit un dégagement d'hydrogène :

$$SO^3,HO + Fe = FeO,SO^3 + H$$

L'acide chlorhydrique à l'état gazeux ou à l'état de dissolution donne toujours du protochlorure de fer.

$$Fe + HCl = FeCl + H$$

Si on fait arriver de l'acide carbonique dans un flacon renfermant dans de l'eau privée d'air de la tournure de fer, l'eau est décomposée, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du carbonate de protoxyde de fer, qui reste en dissolution, mais qui se précipite quand on chasse l'excès d'acide carbonique par l'action de la chaleur (Golfier-Besseyre).

Le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Protoxyde de fer.	FeO
Oxyde magnétique.	$Fe^3O^4 = FeO,Fe^2O^3$
Sesquioxyde ou peroxyde. . .	Fe^2O^3
Acide ferrique.	FeO^3

On a signalé l'existence d'un sous-oxyde représenté par la formule Fe^4O (Marchand).

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de fer.

Les sels de protoxyde de fer ont une saveur astringente et métallique. A l'état d'hydrates, ils sont, en général, verdâtres, mais ils deviennent presque blancs lorsqu'on les déshydrate par l'action de la chaleur. Ils sont très-altérables à l'air, ont une grande tendance à s'oxyder, et leurs dissolutions laissent déposer un précipité ocreux qui consiste en sels basiques de peroxyde de fer. Ils donnent les réactions suivantes :

Potasse et soude. — Précipité blanc verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air d'abord en hydrate vert

d'oxyde magnétique et ensuite en hydrate jaune de sesquioxyde de fer.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre soluble dans un excès de réactif. Exposée à l'air, la liqueur se trouble et laisse déposer un précipité jaune de peroxyde de fer. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la réaction.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc verdissant à l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc bleuissant à l'air au bout de quelque temps et immédiatement sous l'influence du chlore.

Cyanoferride de potassium. — Précipité bleu.

Tannin. — Pas de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique.

Acide azotique. — Coloration brune, surtout à l'aide de la chaleur; le sel passe au maximum.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité si l'acide est énergique; en présence des acétates alcalins, il se forme un précipité noir de sulfure de fer.

Permanganate de potasse. — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxyde se transforme en sel de fer au maximum.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir de sulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité jaune ne se formant qu'à la longue et soluble dans l'acide chlorhydrique.

Caractères distinctifs des sels de sesquioxyde de fer.

Ces sels sont d'une couleur jaune, qui devient plus foncée quand la proportion de base augmente; leur dissolution rougit toujours la teinture de Tournesol. Ils donnent les réactions suivantes :

Potasse, soude et ammoniaque. — Précipité brun d'hydrate de sesquioxyde de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates et bi-carbonates alcalins. — Précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité, légère coloration en brun verdâtre.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration d'un rouge intense.

Tannin. — Précipité bleu noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très-faible et si le sulfhydrate est employé en excès, la liqueur se colore d'abord en vert et laisse déposer du sulfure de fer au bout de quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum et la liqueur devient acide.

Acide oxalique. — Pas de précipité; la liqueur se colore en rouge.

La présence des matières organiques empêche souvent la précipitation des sels de fer par ces réactifs. Dans ce cas, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air et l'on redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui consiste en oxyde de fer.

Vu :
E. BAUDRIMONT.

Vu : bon à imprimer,
Le directeur de l'École,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Paris. — Imprimerie de Cusset et Ce, rue Racine, 26.